

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-536787

(P2002-536787A)

(43) 公表日 平成14年10月29日 (2002. 10. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード* (参考)
H01B 1/06		H01B 1/06	A 5G301
C01B 19/00		C01B 19/00	C 5H026
25/16		25/16	
C01D 17/00		C01D 17/00	
C25B 13/04	301	C25B 13/04	301
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 50 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-596609 (P2000-596609)
 (86) (22) 出願日 平成12年1月21日 (2000. 1. 21)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年7月19日 (2001. 7. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US00/01783
 (87) 国際公開番号 WO00/45447
 (87) 国際公開日 平成12年8月3日 (2000. 8. 3)
 (31) 優先権主張番号 60/116, 741
 (32) 優先日 平成11年1月22日 (1999. 1. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/146, 946
 (32) 優先日 平成11年8月2日 (1999. 8. 2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

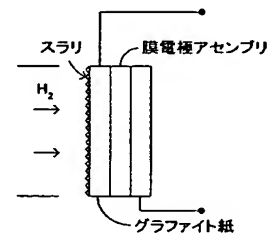
(71) 出願人 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
 アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア州 パサデナ メール コード 210-85 イースト カリフォルニア ブールヴァード 1200
 (72) 発明者 ハイレ ソシーナ エム
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91125 パサデナ メールコード 138-78 イースト カリフォルニア ブールヴァード 1200 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
 (74) 代理人 弁理士 大庭 咲夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸を使用するプロトン伝導膜

(57) 【要約】

電気化学装置におけるプロトン伝導膜として固体酸材料が使用される。固体酸材料は、複数の異なる種類の材料の一つであってよい。バインダを加えることができ、このバインダは不導電性であっても、導電性であってもよい。不導電性バインダは、例えば高分子またはガラスであってもよい。導電性バインダは、装置がプロトン伝導性と電子伝導性の両方であるようにすることができる。



【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】 固相における固体酸材料で形成されたプロトン伝導膜。
- 【請求項 2】 前記固体酸材料は超プロトン転移が可能なタイプである請求項 1 に記載の膜。
- 【請求項 3】 前記固体酸材料は一般式が $M_a H_b (XO_t)_c$ である請求項 1 に記載の膜。
- 【請求項 4】 前記 t は 3 または 4 である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 5】 前記固体酸材料は一般式が $Cs_a H_b (XO_t)_c$ である請求項 1 に記載の膜。
- 【請求項 6】 前記 X はケイ素である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 7】 前記 M は Cs である請求項 4 に記載の膜。
- 【請求項 8】 前記 M は NH_4 である請求項 4 に記載の膜。
- 【請求項 9】 前記固体酸は式が $M_a H_b (XO_t)_c \cdot nH_2O$ である請求項 4 に記載の膜。
- 【請求項 10】 前記 X は P である請求項 4 に記載の膜。
- 【請求項 11】 前記固体酸は CsH_2PO_4 である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 12】 前記固体酸は $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 13】 前記固体酸は $Cs_2(HSO_4)_x(H_2PO_4)_y$ である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 14】 前記固体酸は $Cs_3(HSO_4)_2(H_{1.5}(S_{0.5}P_{0.5})O_4)$ である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 15】 前記固体酸は $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 16】 前記固体酸は $TlHSO_4$ である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 17】 前記固体酸は $CsH(SeO_4)_x$ である請求項 3 に記載の膜。
- 【請求項 18】 前記固体酸は $Cs_2(HSeO_4)(H_2PO_4)$ である請求項 3 に記載の膜。

【請求項19】 前記固体酸は $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項20】 前記固体酸は $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ である請求項3に記載の膜。

【請求項21】 前記固体酸は $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項22】 前記固体酸は $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項23】 前記固体酸は $\text{Cs}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{H}(\text{SO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項24】 前記固体酸は $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ である請求項3に記載の膜。

【請求項25】 前記固体酸は $\text{TlH}_3(\text{SeO}_3)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項26】 前記固体酸は CsH_2AsO_4 である請求項3に記載の膜。

【請求項27】 前記固体酸は $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$ である請求項3に記載の膜。

【請求項28】 前記固体酸は CaNaHSiO_4 である請求項3に記載の膜。

【請求項29】 更に、前記膜をプロトン転送のために使用する電気化学装置からなる請求項3に記載の膜。

【請求項30】 前記固体酸材料は非水溶性材料で形成された請求項1に記載の膜。

【請求項31】 超プロトン相における固体酸材料で形成されたプロトン伝導膜であって、

前記固体酸材料は一般式が $\text{M}_a\text{H}_b(\text{XO}_t)_c$ であり、ここで t は3または4であり、前記M材料は、 Li 、 Be 、 Na 、 Mg 、 K 、 Ca 、 Rb 、 Sr 、 Cs 、 Ba 、 Tl 、または NH_4^+ から成るグループからの少なくとも1つの材料で

あり、そして、前記X材料は、Si、P、S、As、Se、またはTeから成るグループからの少なくとも1つの材料であるプロトン伝導膜。

【請求項32】 前記固体酸は非水溶性である請求項31に記載の膜。

【請求項33】 バリアを横断してプロトンを伝導する方法であって、
固体酸材料から膜を形成することと、
前記固体酸材料を用いてプロトンを伝導することを含む方法。

【請求項34】 前記固体酸は、第1温度と第2温度との間で超プロトン転移が可能なタイプであり、
前記第1および第2温度間の温度で前記膜はプロトン伝導膜として動作する請求項33に記載の方法。

【請求項35】 前記固体酸材料は一般式が $M_a H_b (XO_c)_c$ である請求項33に記載の方法。

【請求項36】 前記MはCsである請求項35に記載の方法。

【請求項37】 前記Mは NH_4^+ である請求項35に記載の方法。

【請求項38】 前記Xはケイ素を含む請求項35に記載の方法。

【請求項39】 前記プロトンは燃料電池内で伝導される請求項33に記載の方法。

【請求項40】 前記プロトンは水素分離器内で伝導される請求項33に記載の方法。

【請求項41】 前記プロトンは電解セル内で伝導される請求項33に記載の方法。

【請求項42】 前記プロトンは蓄電池内で伝導される請求項33に記載の方法。

【請求項43】 プロトン伝導膜であって：
固体酸材料と、
前記固体酸材料と共に膜を形成し、前記固体酸材料のための構造用バインダとを備えたプロトン伝導膜。

【請求項44】 前記構造用バインダは高分子である請求項43に記載の膜。

【請求項45】 前記固体酸材料は、特定温度で超プロトン転移が可能なタイプである請求項44に記載の膜。

【請求項46】 前記固体酸材料は非水溶性固体酸材料である請求項43に記載の膜。

【請求項47】 前記高分子は融解処理可能な高分子である請求項44に記載の膜。

【請求項49】 前記高分子はインサイチュー(in-situ)重合された高分子である請求項44に記載の膜。

【請求項50】 前記構造用バインダはセラミックである請求項43に記載の膜。

【請求項51】 前記構造用バインダはガラスである請求項43に記載の膜。

【請求項52】 前記構造用バインダは電氣的に絶縁性である請求項43に記載の膜。

【請求項53】 前記構造用バインダは導電性である請求項43に記載の膜。

【請求項54】 前記導電材料は導電高分子である請求項53に記載の膜。

【請求項55】 前記導電材料は金属である請求項53に記載の膜。

【請求項56】 前記金属は高分子と混合される請求項55に記載の膜。

【請求項57】 前記導電体は、可変原子価イオンとの直接化学的置換によって形成された請求項53に記載の膜。

【請求項58】 前記構造用バインダはケイ素を含む請求項43に記載の膜。

【請求項59】 前記構造用バインダはポリエステルバインダである請求項43に記載の膜。

【請求項60】 前記構造用バインダは電気化学的に不反応性である請求項43に記載の膜。

【請求項61】 前記固体酸は、一般式が $M_a H_b (XO_c)_c$ であり、前記M材料は、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba

、Te、またはNH₄⁺から成るグループからの材料であり、

前記X材料は、Si、P、S、As、Se、またはTeから成るグループからの材料である請求項43に記載の膜。

【請求項62】 前記MはCsである請求項61に記載の膜。

【請求項63】 前記XはSiである請求項61に記載の膜。

【請求項64】 前記MはNH₄⁺である請求項61に記載の膜。

【請求項65】 前記固体酸材料は固体酸材料である請求項61に記載の膜。

【請求項66】 前記固体酸材料は不水溶性である請求項61に記載の膜。

【請求項67】 前記固体酸材料は可変原子価元素を含むよう処理されている請求項53に記載の膜。

【請求項67】 燃料電池であって、

燃料のソースと、

超プロトン相における固体酸材料で形成されたプロトン伝導膜とを備えた燃料電池。

【請求項68】 前記固体酸材料は不水溶性である請求項67に記載の燃料電池。

【請求項69】 前記固体酸材料は一般式がM_aH_b(XO_t)_cであり、ここで、前記Mグループは、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Tl、またはNH₄⁺から成るグループからの材料であり、

前記X材料は、Si、P、S、As、Se、またはTeから成るグループからの材料である請求項67に記載の燃料電池。

【請求項70】 電気化学装置の作動方法であって、

燃料をプロトン伝導膜へ供給することと、

前記プロトン伝導膜で前記膜を加湿することなく電気化学反応を実施することを含む方法。

【請求項71】 前記実施することは、100℃以上の温度で動作することを含む請求項70に記載の方法。

【請求項72】 前記プロトン伝導膜は固体酸材料を含む請求項70に記載

の方法。

【請求項73】 前記プロトン伝導膜は超プロトン相における固体酸材料を含む請求項70に記載の方法。

【請求項74】 前記プロトン伝導膜はバインダを含む請求項72に記載の方法。

【請求項75】 前記固体酸材料は一般式が $M_a H_b (XO_t)_c$ であり、
前記Mグループは、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、
Ba、Tl、または NH_4^+ から成るグループからの材料であり、
前記X材料は、Si、P、S、As、Se、またはTeから成るグループからの材料である請求項74に記載の方法。

【請求項76】 固体酸材料から形成されたプロトンと電子の伝導膜。

【請求項77】 前記固体酸材料は特定温度で超プロトン転移が可能なタイプである請求項76に記載の膜。

【請求項78】 前記固体酸材料は一般式が $M_a H_b (XO_t)_c$ である請求項76に記載の膜。

【請求項79】 前記固体酸材料は固体酸材料である請求項76に記載の膜。

【請求項80】 前記Xはケイ素を含む請求項78に記載の膜。

【請求項81】 更に、前記固体酸材料のためのバインダを含む請求項76に記載の膜。

【請求項82】 前記バインダは導電材料を含む請求項76に記載の膜。

【請求項83】 前記導電材料は導電性高分子を含む請求項82に記載の膜。

【請求項84】 前記導電材料は金属材料を含む請求項82に記載の膜。

【請求項85】 前記固体酸材料は自由原子価電子を有する請求項76に記載の膜。

【請求項86】 H_2 を他の材料から分離する方法であって、
固体酸材料を含む材料で形成されるプロトンと電子の伝導膜の表面で前記Hを
 H^+ と e^- に分解するよう H_2 を化学反応させることと、

固体酸材料で形成される前記膜を用いて、前記 H^+ と e^- が通過することを許容する一方で、 CO を含む他の材料が通過することを阻止することを含む方法。

【請求項87】 プロトン伝導膜であって、
Csベースの固体酸材料と、
前記固体酸材料と共に膜を形成する前記固体酸材料のための融解処理可能な高分子バインダとを備えたプロトン伝導膜。

【請求項88】 前記Csベースの固体酸は、 $Cs_3(HSO_4)_2(H_{1.5}(SO_{0.5}PO_{0.5})O_4)$ 、 $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ 、 $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ または $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)CsHSO_4$ 、 $CsHSeO_4$ または $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ の1つである請求項87に記載の膜。

【請求項89】 前記融解処理可能な高分子はポリフッ化ビニリデンである請求項87に記載の膜。

【請求項90】 前記膜はホットプレスすることによって形成されている請求項87に記載の膜。

【請求項91】 プロトン伝導膜であって、
 NH_4 ベースの固体酸材料と、
前記固体酸材料と共に膜を形成する前記固体酸材料のための構造用バインダとを備えたプロトン伝導膜。

【請求項92】 前記構造用バインダは融解処理可能な高分子である請求項91に記載の膜。

【請求項93】 前記固体酸は、 CsH_2PO_4 、 $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ 、 $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ 、 $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ 、 $Cs_3(HSO_4)_2(H_{1.5}(SO_{0.5}PO_{0.5})O_4)$ 、 $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ 、 $TlHSO_4$ 、 $CsHSeO_4$ 、 $Cs_2(HSeO_4)(H_2PO_4)$ 、 $Cs_3H(SeO_4)_2$ 、 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 、 $(NH_4)_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ 、 $Rb_3H(SO_4)_2$ 、 $Rb_3H(SeO_4)_2$ 、 $Cs_{1.5}Li_{1.5}H(SO_4)_2$ 、 $Cs_2Na(HSO_4)_3$ 、 $TlH_3(SeO_3)_2$ 、 CsH_2AsO_4 、 $(NH_4)_2(HS$

O₄) (H₂AsO₄)、TeO₄、またはCaNaHSiO₄の1つである請求項91に記載の膜。

【請求項94】 プロトン伝導膜に使用される一般式がM_AH_BSiO₄の固体酸ケイ酸塩を備えたプロトン伝導膜。

【請求項95】 更に、前記固体酸のための構造用バインダを備えた請求項94に記載の膜。

【請求項96】 前記固体酸はCaNaHSiO₄、Cs₃HSiO₄または(NH₄)₃HSiO₄の1つである請求項94に記載の膜。

【請求項97】 プロトン伝導膜であって、
CsまたはNH₄ベースの固体酸と、
前記固体酸のための構造用バインダを形成するセラミックまたはガラスのバインダを備えたプロトン伝導膜。

【請求項98】 前記バインダは多孔性である請求項97に記載の装置。

【請求項99】 電気化学装置を使用する方法であって、
固体酸材料をプロトン伝導膜に形成することと、
前記固体酸膜を用いてプロトンを伝導することを含む方法。

【請求項100】 更に、前記使用することの前に前記固体の固体酸材料を超プロトン転移を経過する温度へ加熱することを含む請求項99に記載の方法。

【請求項101】 前記固体の固体酸化合物は硫酸塩または硫酸リン酸塩タイプの固体酸である請求項99に記載の方法。

【請求項102】 前記固体の固体酸化合物はセレン酸塩またはセレン酸リン酸塩の固体酸である請求項99に記載の方法。

【請求項103】 前記固体の固体酸はケイ酸塩である請求項99に記載の方法。

【請求項104】 前記形成することは、バインダを前記材料へ加えることを含む請求項99に記載の方法。

【請求項105】 前記バインダは高分子である請求項104に記載の方法。

【請求項106】 前記バインダはセラミック／酸化物ガラスである請求項

104に記載の方法。

【請求項107】 前記バインダは導電性金属または半導体である請求項104に記載の方法。

【請求項108】 電気化学装置を動作する方法であって、
一般式が $M_a H_b (XO_c)$ の固体酸材料を使用する膜を形成することと、
前記固体の固体酸材料を用いて前記電気化学装置においてプロトンを伝導することを含む方法。

【請求項109】 前記固体酸は固体の固体酸材料である請求項31に記載の膜。

【請求項110】 超プロトン相における固体酸材料で形成されるプロトン伝導膜。

【請求項111】 電気化学装置を動作する方法であって、
燃料を一酸化炭素材料を含むプロトン伝導膜へ供給することと、
前記一酸化炭素材料を除去することなく、前記プロトン伝導膜で電気化学反応を実施することを含む方法。

【請求項112】 膜・電極組立体を形成する方法であって、
高分子および一般式が $M_a H_b (XO_c)$ の固体酸を含む複合物フィルムを形成すること、
前記複合物フィルムを基材上へ形成すること、
前記基材上に電極を形成すること、
組立体を形成するよう前記材料をホットプレスすることを含む方法。

【請求項113】 固体酸対高分子の体積比は50/50である請求項112に記載の方法。

【請求項114】 前記基材はグラファイト紙である請求項112に記載の方法。

【請求項115】 前記プロトンは、スーパーコンデンサ内で伝導される請求項33に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願のクロスリファレンス】

本出願は、米国仮出願である、1999年1月22日出願の第60/116,741号; 1999年8月2日出願の第60/146,946号; 1999年8月2日出願の第60/146,943号; および1999年8月30日出願の第60/151,811号; の特典を請求する。

【0002】

【連邦政府委嘱研究に関する供述】

本明細書に記載の発明は、NASA契約に基づく研究の履行時に成されたものであり、公法96-517 (U. S. C. 202) の条項に従って、本請負当事者は権原の留保を選択した。

【0003】

【発明の分野】

本出願は、固体酸 (solid acid) をその固相で使用して形成されるプロトン伝導膜を記載する。より具体的には、本出願は、支持バインダ材料と混合された固体酸を使用して形成されるプロトン伝導膜を教示し、この膜は、ガスおよび水などの流体に対して不透過性であり、水和することなく動作でき、高いプロトン伝導度を有する。

【0004】

【背景】

プロトン伝導材料は数多くの用途を有する。プロトン伝導膜は、化学反応を用いて電気を生成したり貯蔵する装置、または電気をを用いて化学プロセスを行わせる装置に広く利用されている。プロトンと電子の両方を伝導する材料（「プロトン電子混合伝導体」）は関連用途で利用されている。

【0005】

電気化学装置は、プロトン伝導膜を通るプロトンの流れ、またはプロトンと電子両方の流れに依存する。典型的な電気化学装置には、燃料電池、電解セル、水素分離セル、電池、スーパーコンデンサ、および膜リアクタがある。プロトン伝

導膜を使用するそれ以外の電気化学装置もある。

【0006】

プロトン伝導膜の重要な用途は燃料電池である。燃料電池は、その高い効率とそれが生成する汚染物質の低いレベルとにより、発電用燃焼機関の魅力的な代替である。燃料電池は、燃料、例えばメタン、メタノール、ガソリン、または水素と、通常は空気から得られる酸素との電気化学反応から電気を発生する。

【0007】

周囲温度に近い温度で使用される燃料電池には3種類の一般的なタイプがある。直接式水素／空気燃料電池システムは、水素を貯蔵してから、必要に応じてそれを燃料電池へ送出する。

【0008】

間接式水素／空気燃料電池においては、その場で炭化水素燃料から水素が発生され、それから一酸化炭素(CO)が取除かれ、続いて燃料電池へ供給される。

【0009】

直接式メタノール燃料電池(「DMFC」)は、メタノール／水の溶液を燃料電池へ直に、例えば燃料処理を何ら施さずに送る。DMFCの一つのタイプが、米国特許第5,559,638号に記載されている。これら3つのタイプのいずれの構成も、様々な固有の利点と欠点がある。そのいずれも、多かれ少なかれプロトン伝導膜の性能によって制約される。

【0010】

周囲温度に近い温度で動作する燃料電池用膜材料として、ナフィオン(Nafion)(登録商標)つまり過フッ素化スルホン酸高分子(perfluorinated sulphonic acid polymer)を、使用することが多い。他の水和高分子も、プロトン伝導性材料として使用されている。改質された過フッ素化スルホン酸高分子、ポリ炭化水素(polyhydrocarbon)スルホン酸高分子、およびそれらの混合物の膜も知られている。これら高分子および同類の高分子は水和形態で使用される。プロトン移送は、ヒドロニウムイオン H_3O^+ の運動によって生ずる。プロトン伝導を促進するには水が必要である。水を失うと直ちに伝導の劣化をきたす。その上、この劣化は不可逆性であり、システムへ単に水を再導入しても伝導は回復しない。

従って、これらの水和高分子ベースの燃料電池の電解膜は、動作中は濡れた状態に保たれねばならない。これは、水の循環と温度制御のためにバランス・オブ・プラントのニーズを招来する。

【0011】

第2の制約は膜内での保水の必要性に由来するものである。水和を維持するためには、電池を加圧をしないと100℃を超えることができない。しかし、(H₂ 燃料電池と直接式メタノール燃料電池の両方において) 負極でのプロトン発生時の触媒効率を高め、一酸化炭素(「CO」)に対する触媒許容度を向上させるには、高温運転が望ましいであろう。COは、燃料電池に用いる燃料の中に存在することが多い。COは貴重な金属触媒を劣化させてしまう。これは、水素が内部で発生する間接式水素/空気燃料電池で特に問題になる。高温は正極での還元反応にも役立つ。

【0012】

水和高分子電解質の別の制約は、メタノール燃料電池へ適用する際に生ずる。これらの高分子はメタノールに対して透過性を持ち、膜を通して空気極に至る直接燃料(すなわちメタノール) 移送は効率ロスをもたらす。

【0013】

濡らすことを必要とせず、少し高い温度で動作でき、および/またはメタノールに対して不透過性である代替のプロトン伝導材料が燃料電池用途にとって望ましい。

【0014】

水素分離の分野では、プロトン伝導膜を用いて、水素をCOおよび/またはCO₂等の他のガスから分離するため、この用途のためにパラジウムを使用することが多い。パラジウムは水素分子に対して透過性を持つが、一般的にはその他のガスに対してそうでない。この材料の使用には欠点がある。それは高価であり、かつ水素拡散速度が低いことである。高価ではなく、高いプロトン/水素移送速度を呈する新規材料を開発することが望ましいであろう。

【0015】

一般的に、電解セル、電池、スーパーコンデンサ等の他の電気化学装置で利用

される材料には、高い腐食性を持つ酸電解液、および濡らしを必要とするか、または不十分なプロトン伝導度を呈する固体高分子プロトン伝導体がある。これらの用途全てに対して、高い伝導度、高い化学的および熱的安定性を備えて、良好な機械的性質を持つ固体膜が望ましい。

【0016】

【概要】

本明細書は、プロトン伝導膜用の新しい種類の材料を定義する。具体的には、プロトン伝導材料が、固体酸を用いて形成される。この固体酸の一般式は $M_a H_b (XO_t)_c \cdot nH_2O$ であることができ、ここで：

Mは、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Tl、および NH_4^+ または Cu^+ から成るグループでの一つ以上の化学種であり；

Xは、Si、P、S、As、Se、Te、Cr および Mn から成るグループでの一つ以上の化学種であり；そして

a、b、c、n および t は、有理数である。

【0017】

固体酸は、プロトン移送のためにヒドロニウムイオンの存在に依存しないので、固体酸は、プロトン伝導体として使用するための水和を必要としない。

【0018】

本明細書に従って用いられる好ましい固体酸は、固体がその結晶構造において、無秩序で非常に高いプロトン伝導度を持つ、いわゆる超プロトン相 (superprotonic phase) を呈する固相固体酸である。

【0019】

一実施の形態は、つまり構造用バインダつまり母材を使用して、膜の機械的完全性および／または化学的安定性を高めている。この構造用バインダは、異なる実施の形態において多くの別種の材料であり得る。詳細には、構造用バインダは高分子、セラミック、または酸化物ガラスであり得る。

【0020】

別の実施の形態は、導電性材料を母材として使用する。これは、プロトンと電

子の両方を伝導する膜を生成する。

【0021】

結果として得られる材料は、膜を横切るプロトンの流れまたはプロトンと電子と両方の流れに依存する装置、本明細書で言う「電気化学的」装置、例えば燃料電池、水素分離膜、または電解セルにおけるプロトン伝導材料に使用できる。

【0022】

(詳細な説明)

本出願は、固体酸をプロトン伝導膜として使用することを教示する。

固体酸の一般式は $M_a H_b (XO_t)_c \cdot nH_2O$ であることができ、

ここで：

Mは、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Tl、および NH_4^+ から成るグループでの一つ以上の化学種であり；

Xは、Si、P、S、As、Se、Te、CrおよびMnから成るグループでの一つ以上の化学種であり；そして

a、b、c、nおよびtは有理数で、好ましくは3または4であり、そして、t≧0である。

【0023】

本明細書で使用される固体酸は、 $CsHSO_4$ 等のような化合物であり、その性質は、 H_2SO_4 のような通常の酸の性質と Cs_2SO_4 等のような通常の塩の性質との間の中間である。一般的に、本明細書に従って用いられるタイプの固体酸の化学式は、塩と酸の組合せとして書くことができる。

【0024】

一般的に、固体酸は、酸素アニオン(oxyanion)、例えば、 SO_4 、 SO_3 、 SeO_4 、 SeO_3 、 SiO_4 、 PO_4 または AsO_4 等で構成され、それらは、 $O-H\cdots O$ 水素結合を介して共に結合される。この構造は、 XO_4 または XO_3 基の2種類以上を含有してもよく、また、M化学種の2種類以上を含有してもよい。

【0025】

特定の固体酸は室温で固体の材料である。

本明細書では多くの異なる固体酸が考慮されている。固体酸として使用可能な材料の実施例は CsHSO_4 であり、これは Cs_2SO_4 （通常の塩）と H_2SO_4 （通常の酸）との中間である。この場合、固体酸は $0.5\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{SO}_4$ と書くことができる。別の実施例は、同じ塩と酸とを使用して、 $1.5\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{SO}_4$ であり、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ となる。

【0026】

他の実施例は：

CsH_2PO_4 、 $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{1.5}(\text{S}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 TiHSO_4 、 CsHSeO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ 、 $\text{TiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 、 $\text{CsH}_2\text{AsO}_4(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$ 、 CaNaHSiO_4 である。

【0027】

特定の電気化学装置のための好ましい材料は、その用途によって決まる。例えば、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ は、高い伝導度が重要である電気化学装置にとって好ましいであろう。 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ は、低コストが重要である場合に好ましいであろう。 CaNaHSiO_4 は、化学的安定性が重要である場合に好ましいであろう。

【0028】

固体酸は、プロトン伝導膜として使用される際に有利な特定の特性を有する。プロトン移送プロセスはヒドロニウムイオンの運動に依存しないので、固体酸を濡らす必要がなく、その伝導度は濡れには実質的に無関係である。別の利点は、一般的に固体酸が高温での熱分解に対して安定していることである。本明細書に記載される固体酸の幾つか、例えば CaNaHSiO_4 の熱分解温度は、350℃に及ぶ高さである。固体酸は濡らす必要がないので、固体酸ベースの膜は、高

温、例えば100℃を超える温度で動作させることができる。

【0029】

固体酸の伝導度は、式 $M_a H_b (XO_4)_c \cdot nH_2O$ 、または $M_a H_b (XO_3)_c \cdot nH_2O$ でのX元素の選択に依存して、純粋にプロトン化に、またはエレクトロン化とプロトン化の両方を行って作成されてもよい。即ち、XのところにCrまたはMn等の可変原子価元素を所定量使用することによって、固体酸が、プロトンだけでなく電子も伝導させるようにすることができる。

【0030】

別の利点は固体酸自体の構造に起因する。固体酸は緻密な無機材料であるので、ガスや炭化水素等の電気化学的環境に存在し得るガスおよび他の流体に対して不透過性である。

【0031】

この材料は比較的安価でもある。

この性質の組合せ：つまりドライ環境での良好な伝導度、純粋なプロトン伝導、または電子とプロトンの両方の伝導のどちらか一方であるよう制御できる伝導度、ガスと炭化水素液に対する不透過性、高温、例えば100℃を超える温度での可用性、および比較的低いコスト、の組合せによって、固体酸を電気化学装置の膜としての使用に有用な材料にする。

【0032】

固体酸は、プロトン伝導膜用途で別の有利な性質を呈する。特定の温度と圧力条件下で、固体酸の結晶構造は無秩序になる。この無秩序には、 10^{-3} から $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ という高い伝導度が伴う。構造的なこの無秩序状態の高いプロトン伝導度があり、それは超プロトン相として知られる。プロトン移送は、無秩序故に発生する XO_4 または XO_3 基の急速再配向によって促進されると考えられている。

【0033】

多くの固体酸は、大気圧下、50と150℃との間の温度で超プロトン状態に入る。超プロトン相への転移は急速であっても緩やかであってもよい。超プロトン相は、場合によっては数桁に及ぶ伝導度の増加がその印である。転移温度を超

える温度で、固体酸は、超プロトン化し、分解温度または融点に達するまでその高いプロトン伝導度を保持する。

【0034】

超プロトン化転移を経る固体酸には：

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{1.5}(\text{S}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 CsHSeO_4 、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ がある。

【0035】

固体酸の超プロトン相は増加した伝導度を有する。興味深い実施の形態は、超プロトン転移温度を超え、かつ分解または融点未満で操作される固体酸である。

【0036】

固体酸の多くの有利な性質にもかかわらず、それを電気化学装置へ実装しようとする際、多くの固体酸が水溶性であるために問題に直面することになる。固体酸は、処理を行って大面積の膜にすることが困難であり、劣悪な機械的性質を有することも多い。 CaNaHSiO_4 および他のケイ酸塩等、幾つかの固体酸は水に溶けない。

【0037】

これらの困難が理由で、開示の実施の形態は、支持母材中に埋込まれた固体酸で構成された複合材料を含んでいる。複合材料の固体酸部分が所望の電気化学的活性を提供する一方、母材は機械的支持を提供するとともに、化学的安定性も高めることができる。本明細書では、支持母材として使用される、異なる材料について考慮する。

【0038】

上で概要を述べた固体酸の性質に照らして、好ましい実施の形態は支持母材中に埋込まれた固体酸で構成され、わずかに高くした温度で動作される複合材料である。そのような複合材料において、固体酸はその超プロトン相状態にあり、高い伝導度を提供するとともに、所望の電気化学的機能を提供する。つまり、支持母材が機械的支持を提供でき、その環境において固体酸を水から保護する役を果

たしてもよい。高い動作温度は、固体酸をその超プロトン化状態にすることができ、高い動作温度は、電気化学装置内にあるいずれの水も、液体の水でなく水蒸気の形態で確実に存在するようにでき、 H_2O が固体酸を浸蝕する可能性を低下させる。

【0039】

(水素／空気燃料電池)

水素／空気燃料電池を図1に示し、ここでプロトン伝導膜は、本明細書に記述したタイプの固体酸／母材複合材料である。膜を濡らす必要がないので、燃料電池システムは、水和高分子膜を使用するよりも単純になる。ナフィオン (Nafion) (登録商標) または同類の高分子膜を利用する燃料電池のために通常必要とされる濡らしシステムを図1では削除できる。従って、ナフィオン (Nafion) (登録商標) ベースの燃料電池システムと比較して、固体酸ベースのシステムでは厳格さが低い温度監視兼制御装置を使用してもよい。こうした差によって低コストの燃料電池システムが可能になる。

【0040】

膜は濡らす必要がないので、図1に示す燃料電池は、 $100^{\circ}C$ を超える温度で動作させることができる。一酸化炭素COによる劣化に対するPt/Ru触媒の許容度は温度上昇と共に増大する。従って、 $100^{\circ}C$ を超える温度で動作される図1に示すような燃料電池は、普通には $100^{\circ}C$ 未満の温度で動作されるナフィオン (Nafion) (登録商標) ベースの燃料電池より高い濃度の水素燃料中のCOに耐えることができる。

【0041】

高い動作温度は電気化学的反応の反応速度も高め、それによってナフィオン (Nafion) (登録商標) または他の水和高分子に基づくものよりも高い全体効率の燃料電池をもたらすことができる。

【0042】

(直接式メタノール燃料電池)

直接式メタノール燃料電池を図2に示す。プロトン伝導膜は、本明細書に記載するタイプの固体酸／母材複合材料である。膜を濡らす必要がないので、燃料電池

池システムは、現行技術水準の直接式メタノール燃料電池システムより更に単純であり、従って低コストにすることができる。ナフィオン (Nafion) (登録商標) または同類の高分子膜を利用する燃料電池に通常必要とされる濡らしシステムは図2では削除されている。その上、固体酸ベースのシステムでの温度監視兼制御装置は、ナフィオン (Nafion) (登録商標) ベースの燃料電池システムほどには厳重である必要がない。固体酸ベースの膜は濡らす必要がないので、燃料電池は、高い温度で動作されてもよい。高温は、電気化学的反応の反応速度を高めることができる。これは結果として、非常に高い効率をもたらす。

【0043】

現行技術水準の直接式メタノール燃料電池を超える図2に示す燃料電池の別の重要な利点は、メタノールに対する膜の透過性の減少に起因するものである。現行技術水準の直接式メタノール燃料電池では、ナフィオン (Nafion) (登録商標) または別の水和高分子が膜として役を果たすが、高分子膜を通るメタノールの横断は、燃料電池の効率を低下させる。固体酸膜の不透過性がこの効率を改善する。

【0044】

(水素分離膜)

水素/空気燃料電池内のRu/Pt触媒は、特に周囲温度に近い温度で、COによる劣化に対して敏感である。従って、間接式水素/空気燃料電池では、改質器によって生成される水素は、電気化学的反応のために燃料電池へ入る前に、例えばCOを50ppm以下になるように清浄化されることが多い。

【0045】

図3に、水素からCOと他のガスを除去するための水素分離膜を示す。水素分離膜は、本明細書に記載するように、プロトンと電子の混合伝導膜で製作される。他の望ましくないガスと混合された水素ガスは、膜の一方側へ導入される。清浄な水素ガスが膜の他側から抽出される。

【0046】

膜の入口側で水素ガスが H^+ と e^- に解離される。膜はプロトン伝導性と電子伝導性の両方であるので、両化学種は、膜を通して移動できる。しかし、膜は他の

ガスと流体に対して実質的に不透過性である。従って、COおよび、他の望ましくないガスまたは流体はそうに移動できない。膜の出口側で、H⁺とe⁻は再結合して水素ガスを形成する。プロセスは、水素の化学の傾きによって駆動され、化学ポテンシャルは膜の入口側で高く、膜の出口側で低い。

【0047】

水素分離膜の別のタイプを図4に示す。膜は、本明細書に記載したタイプのプロトン伝導複合材料でできていて、電流源へ接続される。他の望ましくないガスが混じった水素ガスは、膜の一方側へ導入され、清浄な水素ガスが膜の他側から抽出される。電流を印加することにより水素ガスをH⁺とe⁻に解離する。膜はプロトンだけを伝導するので、これらのプロトンは膜を通して移動できる唯一の化学種である。電子は、電流源を通して膜の出口側へ移動し、そこでH⁺とe⁻が再結合して水素ガスを形成する。膜は他のガスと流体に対して実質的に不浸透性である。従って、COおよび他の望ましくないガスまたは流体はプロトン伝導膜を通して移動できない。プロセス全体は、電流源を介して印加される電流によって駆動される。

【0048】

(膜リアクタ)

図5に膜リアクタを示し、そこでは、本明細書に記載したタイプのプロトンと電子の混合伝導膜が用いられている。一般的な反応は、反応物A+Bが反応して生成物C+Dを形成することであるが、ここでDは水素ガスである。このリアクタでのプロトンと電子の混合伝導膜の使用により、熱力学的平衡値を超える収率を与えるよう反応を高めることができる。膜リアクタの入口側で、反応物は生成物C+H₂を形成する。平衡条件下では水素濃度が累加し、正反応が遅くなる。水素と電子の混合伝導膜の使用により、水素は、膜を通る移送を介して反応域から直ちに抽出され、正反応が高められる。そのような膜リアクタを使用することによって収率を高めることができる反応の実施例は、(1) 合成ガスを生成するための、メタン(天然ガス)の水蒸気改質： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ；(2) CO₂およびH₂を生成するための、COの水蒸気改質： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ；(3) H₂およびSへの、H₂Sの分解、(4) H₂およびN₂への、NH₃の

分解；(4) ポリプロピレンへのプロパンの脱水素化；および(5) 種々の生成物への、アルカンおよび芳香族化合物の脱水素化を含む。

【0049】

図6に、膜リアクタの第2タイプを示すが、これも本明細書に記載したタイプのプロトンと電子の混合伝導膜を利用する。この場合、一般的反応は、反応物A + Bが生成物C + Dを形成することであるが、ここでBは水素である。水素は混合伝導膜を通る移送を介して反応域へ入り、それに対して反応物Aは、膜リアクタへ入口で導入されて、他方の化学種と混合される。水素が膜を通して反応物ストリーム内へ導入される様式は、反応物Aだけが水素と反応し、そして他の化学種のいずれもが水素と反応しないことを保証する。この効果は、選択的水素添加と称される。

【0050】

本明細書に記載のプロトンと電子の混合伝導膜は、100℃という低い温度でも伝導度が高く、膜は比較的安価であるという、現行技術水準の膜を超える利点を提供する。周囲の温度に近い温度での選択的水素添加は、高温に耐えることができない製薬上重要な化合物の合成という特殊な用途に適用できる。

【0051】

第1級の方法によれば、固体酸は電気化学的に不反応性である支持構造と混合されて複合材料を形成する。第1の実施の形態は、支持母材構造としての融解処理可能な高分子と混合された固体酸を使用する。

【0052】

固体酸(CHS)を、 Cs_2CO_3 と H_2SO_4 の化学量論的量を含有する水溶液から調製した。溶液へメタノールを導入して、結晶状の CsHSO_4 および少量(～8重量%)の同種の化合物 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (これも超プロトン作用を呈する)を得た。固体酸をポリ(フッ化ビニリデン)の複合材料膜を、単純な融解処理法によって調製した。この2つの成分を一緒に軽くすりつぶしてから次に180℃および10kpsiで15分間ホットプレスした。 $\text{CHS}:\text{PVDF}$ の体積比で100% CsHSO_4 から100%PVDFまでを10体積%刻みで調製した。

【0053】

複合材料の別の実施例は固体酸と熱硬化性高分子を含有し、熱硬化性高分子は、モノマーまたは前駆高分子形態で固体酸と混合でき、次にインサイチュール(in situ)重合される。

【0054】

固体酸(CHS)を、 Cs_2CO_3 と H_2SO_4 の化学量論的量を含有する水溶液から調製した。溶液へメタノールを導入して、結晶状の CsHSO_4 および少量(〜8重量%)の同類の化合物 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (これも超プロトン作用を呈する)を得た。固体酸と、Buehler, Inc.からCastoglasという名称で市販されているポリエステル樹脂との複合材料膜は、固体酸と前駆高分子を一緒に軽くすりつぶし、次に重合/架橋触媒を添加することによって簡単に合成された。体積比50:50を持つ材料を調製した。

【0055】

熱硬化性高分子・固体酸の複合材料の別の実施例は、固体酸 $(\text{NH}_3)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ と高分子のポリ(ジシクロペンタジエン(dicyclopentadiene))つまりポリDCPDとを含む。

【0056】

固体酸であるTAHSを、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と H_2SO_4 の水溶液から調製した。固体酸をすりつぶしてからモノマーのジシクロペンタジエンと混合した。重合触媒を混合物へ導入し、次にそれをテフロン(登録商標)プレート上へ注ぎ、プレス加工して薄いフィルムにした。このフィルムを100℃で略2時間硬化した。25および17体積%のTAHSを持つ材料を調製した。

【0057】

固体酸/高分子複合材料を調製するための別の方法は、懸濁液塗型法(Suspension Coating)である。このために、 CsHSO_4 を、水/エタノール溶液に溶解した。次に高分子のPVDFをこの溶液中へ分散させた。懸濁液を塗込み、溶媒を蒸発させることによって複合材料膜を形成した。固体酸と、セラミックまたは酸化物ガラス等の非高分子の母材料とから構成される複合材料膜は、以下の様式で調製できる。固体酸を水溶液から合成し、母材料を別に合成する。2つ

の成分を混合して一緒にすりつぶす。この混合物を、次に、好ましくは固体酸が融解し流動する温度でホットプレスして緻密な複合材料膜を産出する。

【0058】

一般式 $M_a H_b (XO_4)_c \cdot nH_2O$ または $M_a H_b (XO_3)_c \cdot nH_2O$ 、

ここで：Mは、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Tl、および NH_4^+ から成るグループでの一つ以上の化学種であり；Xは、Si、P、S、As、Se、およびTeから成るグループでの一つ以上の化学種であり；そしてa、b、c、およびnは有理数でありかつnはゼロであつてもよい；

の固体酸の化学結合の性質が電子にとって本質的に劣悪な伝導体である材料へ導く。これらの化合物は、電子移送のメカニズムが導入される場合、直接的に膜を通るプロトンと電子両方の移送が必要な装置で利用できる。

【0059】

固体酸ベースの材料へ電子の伝導度を導入するための第1の手法は、固体酸と高い電子伝導度を有する第2物質とから構成される複合材料を調製することである。この第2物質はポリ（アニリン）等の導電性高分子であつても、アルミニウムまたは銅等の普通の金属であつてもよい。導電性成分が金属である場合、化学的かつ電気的に不活性な高分子を、単にバインダとしての役割を果たし、そして機械的性質を持つ膜を提供するよう、複合材料内へ導入することが有利かもしれない。上記処理方法は、そのような複合材料膜を調製するのに使用されてもよい。

【0060】

固体酸ベースの材料内へ電子の伝導度を導入するための第2手法は、可変原子価イオンとの化学的置換を行うことである。例えば、 $CsHSO_4$ の硫黄の部分クロムで置換されてもよく、クロムは2+から6+のいずれかの酸化状態で存在できる。同様に、マンガンは、このイオンが2+と7+との間のいずれか原子価状態を呈するので、硫黄の場所に導入されてもよい。化学的置換はまた、 $CsHSO_4$ 等の化合物でのセシウムに関して行われてもよい。タリウム、イン

ジウム、鉛およびスズ等の可変原子価を持つ大きなイオンは、これらの置換のために使用できる。そのように変形された固体酸は、電気化学装置に直接的に使用され得るか、または上記のように支持母材材料と組合わされ得る。

【0061】

図1の実施の形態において、膜・電極アセンブリ(MEA)は、CHS-PVDF複合材料フィルムから調製され、ここで固体酸の高分子に対する体積比は50:50である。電極は、グラファイト紙で形成され、グラファイト紙は水とイソプロパノール溶液に懸濁/溶解された白金粉末、PVDF、固体酸、とナフィオン(Nafion) (登録商標)の混成スラリーで含浸される。溶媒蒸発後、そのように調製された電極は、複合材料膜上へホットプレスされる。MEAは、燃料電池試験場に140℃で置かれ、水素が負極に、酸素が正極に導入される。この様式で得られる開放電池電圧(OCV)は、0.88Vであった。同じタイプのMEAを、図2の実施の形態に使用してもよい。

【0062】

(VII. 実施例)

(実施例1)

CsHSO_4 、 CsHSeO_4 、または $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のCsベースの固体酸を、ポリ(フッ化ビニリデン)のような融解処理可能な高分子バインダと共にすりつぶして混合し、ホットプレスする。得られたものは、ドライ雰囲気であってもプロトン伝導性である固体複合材料膜を形成する。複合材料膜は、流体に対して実質的に不透過性である2成分から構成され、ナフィオン(NafionTM)より透過性が低い。

【0063】

(実施例2)

$\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{1.5}(\text{S}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、または $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 等のCsベースの固体酸を、ポリ(フッ化ビニリデン)等の融解処理可能な高分子バインダと共にすりつぶして混合し、ホットプレスする。得られたものは、ドライ雰囲気であってもプロトン伝導性のある固体

複合材料膜を形成する。膜の流体に対する透過性はナフィオン (Nafion™) より低い。

【0064】

(実施例3)

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 等の NH_4 ベースの固体酸と、Crystar 101 熱可塑性物質等の融解処理可能な高分子バインダと共にすりつぶして混合し、ホットプレスする。得られたものは、ドライ雰囲気であってもプロトン伝導性のある固体複合材料膜を形成する。膜の流体に対する透過性は、ナフィオン (Nafion™) より低く、安価である。

【0065】

(実施例4)

CaNaHSiO_4 、 Cs_3HSiO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{HSiO}_4$ 等の、一般式 $\text{M}_a\text{H}_b\text{SiO}_4$ の固体酸ケイ酸塩を膜として使用する。これら材料の幾つかは水に不溶性であり、幾つかの用途ではバインダが必要とされない程充分な構造的完全性を有する。

【0066】

(実施例5)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 等の Cs または NH_4 ベースの固体酸を、Buehler, Inc. 市販製品「Castoglas」等の樹脂の前駆高分子と混合する。重合/架橋触媒を混合物に添加し、固体複合材料膜がそのように形成される。その場での重合/架橋は、融解処理によって形成される複合材料より更に高い不透過性をもたらした。

【0067】

(実施例6)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 等のような Cs または NH_4 ベースの固体酸を、ジシクロペンタジエン等のモノマーに混合する。次に重合触媒を混合物へ添加し、固体酸とポリ (ジシクロペンタジエン) から構成された固体複

合材料膜を形成する。高分子のその場での重合は、融解処理によって形成される複合材料より更に高い不透過性をもたらし得る。 NH_4 ベースの固体酸の使用は、安価な膜を結果として生じ得る。

【0068】

(実施例7)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 等のCsまたは NH_4 ベースの固体酸を、水に溶解させ、エタノール等の流体に懸濁されたポリ(フッ化ビニリデン)等の不溶性高分子の懸濁液へ加える。混合物を、鋳込んで、液体(水とエタノール)を蒸発する。この処置は、ドライ雰囲気であってもプロトン伝導性である複合材料膜を産出する。鋳込みステップは100ミクロンの程度の厚さを持つ、非常に薄い膜を生成する。

【0069】

(実施例8)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 等のCsまたは NH_4 ベースの固体酸を、 Al_2O_3 等のセラミック、またはアモルファス SiO_2 等の酸化物ガラスと共にすりつぶして、混合する。混合粉末は、ホットプレスによって圧縮される。結果として得られた複合材料膜は、バインダが高分子であるものより安定する。

【0070】

(実施例9)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 等のCsまたは NH_4 ベースの固体酸を、水に溶解する。溶液は、テフロン(登録商標)、 SiO_2 、または Al_2O_3 等の不活性のバインダから構成される多孔質膜へ導入される。水を蒸発させて、固体酸をバインダの孔に充填して残す。得られたものは、ドライ雰囲気においてもプロトン伝導性である複合材料膜である。

【0071】

(実施例10)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 等のCsまたは NH_4 ベースの固体酸を、ポリ(アニリン)等の導電性高分子と共にすりつぶして、混合する。形成された複合材料膜は、プロトンと電子両方を伝導できる。

【0072】

(実施例11)

CaNaHSiO_4 、 Cs_3HSiO_4 、または $(\text{NH}_4)_3\text{HSiO}_4$ 等の一般式 MaHbSiO_4 の固体酸ケイ酸塩を、ポリ(アニリン)等の導電性高分子と共にすりつぶして、混合する。形成された複合材料膜は、プロトンと電子両方を伝導する。

【0073】

(実施例12)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ または CaNaHSiO_4 等のプロトン伝導性固体酸と、Ag、Au、またはCu等の金属とをすりつぶし、混合する。混合された粉末を、ホットプレスすることによって圧縮される。形成された複合材料膜は、プロトンと電子両方を伝導でき、高温に対して、電子伝導性成分が高分子である複合材料より安定する。

【0074】

(実施例13)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ または CaNaHSiO_4 等のプロトン伝導性固体酸と、Ag、Au、またはCu等の金属とを、すりつぶして、混合する。高分子材料を添加する。固体複合材料膜は、高分子がポリ(フッ化ビニリデン)のように融解処理可能である場合、ホットプレスすることによって、または高分子がポリ(ジシクロペンタジエン)のようにその場合重合可能である場合はインサイチュー(in situ)重合によって調製される。複合材料膜はプロトンと電子両方を伝導し、固体酸と金属のみを含有する複合材料を凌駕する機械的性質を有する。

【0075】

(実施例14)

X元素の一つが可変原子価を有する、 $\text{CsHCr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4)_2$ 等の電子とプロトンの混合伝導性固体酸を、不活性の高分子バインダと混合する。高分子がポリ(フッ化ビニリデン)のように融解処理可能である場合、ホットプレスすることによって膜を形成する。高分子がインシトゥー重合できる場合、膜は、固体酸、モノマーおよび重合触媒を混合することによって形成される。結果として得られる膜は、プロトンと電子両方を伝導し、酸化雰囲気において金属粒子を有する複合物より安定性がある。

【0076】

(実施例15)

CsHSO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 等のCsまたは NH_4 ベースの固体酸を、水溶液から調製して、すりつぶし、そして、薄い膜にプレスする。膜は、超プロトン転移温度より上であつおよび 100°C を超える温度で電気化学装置で使用され、それにより固体酸のプロトン伝導度は高く、装置に存在するかもしれないいずれの H_2O も液体の水でなく水蒸気の形態で存在する。

【0077】

(実施例16)

X元素の一つが可変原子価を有する、 $\text{CsHCr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ または $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4)_2$ 等のような電子とプロトンの混合伝導性固体酸を、水溶液から、または固相反応によって調製する。次に粉末をすりつぶして薄い膜にプレス加工する。膜は、超プロトン転移温度より上であつ 100°C を超える温度で電気化学装置で使用し、それにより固体酸の伝導度は高く、装置に存在するかもしれないいずれの H_2O も液体の水でなく水蒸気の形態で存在する。

【0078】

(実施例17)

複合材料は、表1に記載される固体酸の一つ以上と、表2に記載される不活性バインダの一つ以上とから構成される。複合材料内の一つ以上の成分が導電性である場合、複合材料膜は、プロトンと電子両方を伝導することができるだろう。

導電性物質を示す。

【0079】

【表1】

表1 固体酸化合物

硫酸塩および 硫酸塩・リン酸塩	セレン酸塩および セレン酸塩・硫酸塩	ケイ酸塩
CsHSO_4	CsHSeO_4	CaNaHSiO_4
$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	CaH_2SiO_4
$\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	CsH_3SiO_4
$\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{1.5}(\text{S}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4)$	$\text{Cs}_3(\text{HSeO}_4)_2(\text{H}_{1.5}(\text{Se}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4)$	$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$
$\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{Cs}_3(\text{HSeO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$	Cs_3HSiO_4
$\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{Cs}_2(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{NH}_4\text{H}_3\text{SiO}_4$
$\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Cs}_5(\text{HSeO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{SiO}_4$
CsH_2PO_4		$(\text{NH}_4)_3\text{HSiO}_4$
NH_4HSO_4	NH_4HSeO_4	RbH_3SiO_4
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	$\text{Rb}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$
$(\text{NH}_4)_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Rb_3HSiO_4
$(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$(\text{NH}_4)_2(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	KH_3SiO_4
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$		$\text{K}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$
RbHSO_4	RbHSeO_4	K_3HSiO_4
$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	NaH_3SiO_4
$\text{Rb}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$
$\text{Rb}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{Rb}_2(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	Na_3HSiO_4
RbH_2PO_4		BaCsHSiO_4

【0080】

【表2】

表2 バインダまたは母材

高分子	セラミック／ 酸化物ガラス	金属または半導体
ポリ（フッ化ビニリデン）	SiO ₂	Ag*
ポリ（ジシクロペンタジエン）	Al ₂ O ₃	Au*
ポリ（テトラフルオロエチレン） [テフロン]	MgO	Cu*
ポリ（エーテル－エーテルケトン）	コージライト	Al*
ポリ（エーテルスルホン）		Ni*
ケイ素 [ジメチルシロキサンポリマー]		Fe*
ポリ（ピロール）*		Zn*
ポリ（アニリン）*		グラファイト*
		シリコン*

* 導電性

【0081】

その他の変更は、開示された実施の形態の範囲内にある。例えば上記において、加熱により超プロトン転移する材料を説明した。材料によっては、室温より低い超プロトン転移温度を有してもよい。従って、外見上の超プロトン転移は無く、材料は室温で無秩序にされるであろう。加熱前でも構造的に無秩序なこれら固体酸も考慮される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 バインダによって支持される固体酸をそのプロトン伝導膜として使用

する典型的な水素／空気燃料電池を示す。

【図 2】 バインダによって支持される固体酸をそのプロトン伝導膜として使用

する典型的な直接式メタノール燃料電池を示す。

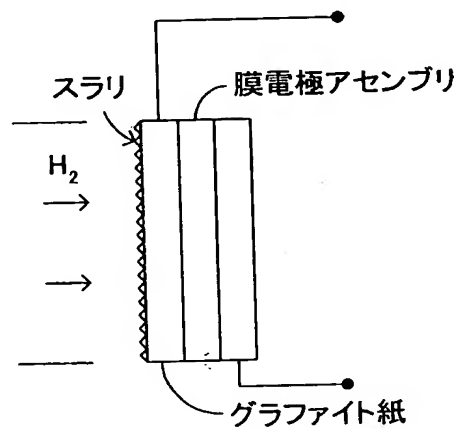
【図 3】 水素からCOと他のガスを除去するための水素分離膜を示す。

【図 4】 プロトン伝導複合材料で作成される水素分離膜の別の種類を示す。

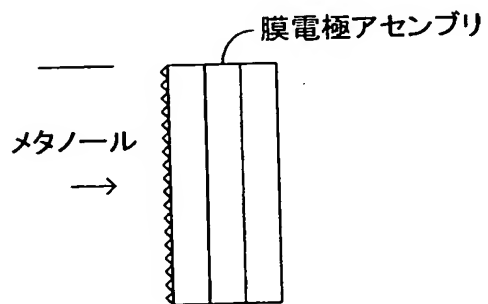
【図 5】 膜リアクタを示す。

【図 6】 膜リアクタを示す。

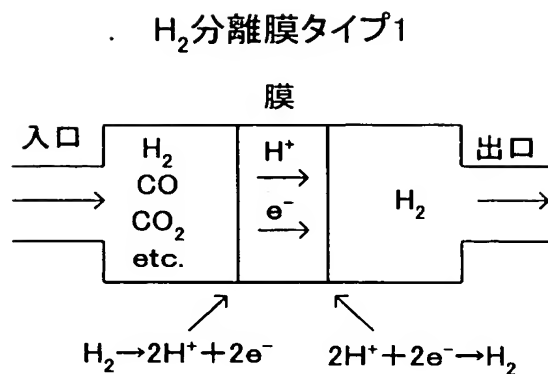
【図 1】



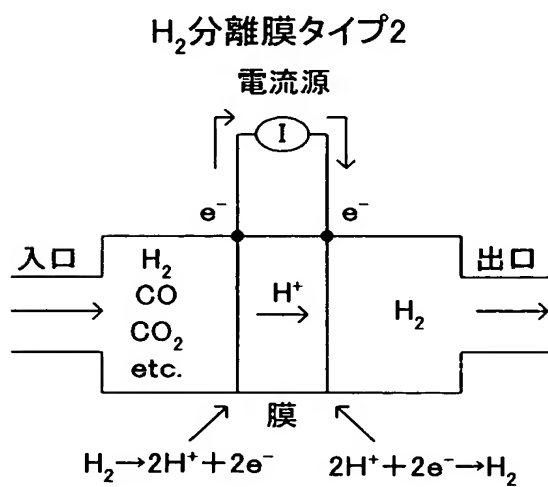
【図 2】



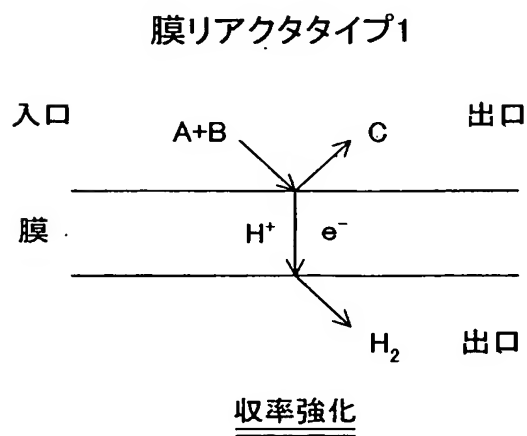
【図3】



【図4】

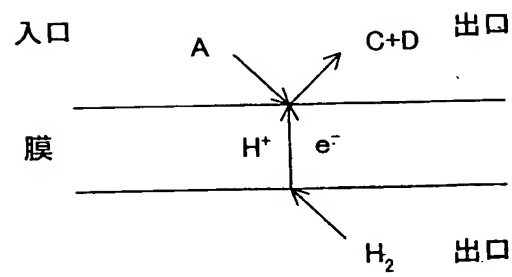


【図5】



【図6】

膜リアクタタイプ2.

選択的水素添加

【手続補正書】

【提出日】平成13年7月24日(2001. 7. 24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固相における固体酸材料で形成されたプロトン伝導膜。

【請求項2】 前記固体酸材料は超プロトン転移が可能なタイプである請求項1に記載の膜。

【請求項3】 前記固体酸材料は一般式が $M_a H_b (X O_t)_c$ である請求項1に記載の膜。

【請求項4】 前記 t は3または4である請求項3に記載の膜。

【請求項5】 前記固体酸材料は一般式が $C_{s a} H_b (X O_t)_c$ である請求項1に記載の膜。

【請求項6】 前記 X はケイ素である請求項3に記載の膜。

【請求項7】 前記 M は C_s である請求項4に記載の膜。

【請求項8】 前記 M は NH_4 である請求項4に記載の膜。

【請求項9】 前記固体酸は式が $M_a H_b (X O_t)_c \cdot n H_2 O$ である請求項4に記載の膜。

【請求項10】 前記 X は P である請求項4に記載の膜。

【請求項11】 前記固体酸は $C_s H_2 P O_4$ である請求項3に記載の膜。

【請求項12】 前記固体酸は $C_{s 5} (H S O_4)_3 (H_2 P O_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項13】 前記固体酸は $C_{s 2} (H S O_4)_x (H_2 P O_4)_y$ である請求項3に記載の膜。

【請求項14】 前記固体酸は $C_{s 3} (H S O_4)_2 (H_{1.5} (S_{0.5} P_{0.5}) O_4)$ である請求項3に記載の膜。

【請求項15】 前記固体酸は $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ である請求項3に記載の膜。

【請求項16】 前記固体酸は TlHSO_4 である請求項3に記載の膜。

【請求項17】 前記固体酸は $\text{CsH}(\text{SeO}_4)_x$ である請求項3に記載の膜。

【請求項18】 前記固体酸は $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ である請求項3に記載の膜。

【請求項19】 前記固体酸は $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項20】 前記固体酸は $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ である請求項3に記載の膜。

【請求項21】 前記固体酸は $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項22】 前記固体酸は $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項23】 前記固体酸は $\text{Cs}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{H}(\text{SO}_4)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項24】 前記固体酸は $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ である請求項3に記載の膜。

【請求項25】 前記固体酸は $\text{TlH}_3(\text{SeO}_3)_2$ である請求項3に記載の膜。

【請求項26】 前記固体酸は CsH_2AsO_4 である請求項3に記載の膜。

【請求項27】 前記固体酸は $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$ である請求項3に記載の膜。

【請求項28】 前記固体酸は CaNaHSiO_4 である請求項3に記載の膜。

【請求項29】 更に、前記膜をプロトン転送のために使用する電気化学装置からなる請求項3に記載の膜。

【請求項30】 前記固体酸材料は非水溶性材料で形成された請求項1に記載の膜。

【請求項31】 超プロトン相における固体酸材料で形成されたプロトン伝導膜であって、

前記固体酸材料は一般式が $\text{M}_a\text{H}_b(\text{XO}_t)_c$ であり、ここで t は3または4であり

、前記M材料は、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba

、Tl、または NH_4^+ から成るグループからの少なくとも1つの材料であり、そ

して、前記X材料は、Si、P、S、As、Se、またはTeから成るグループからの少なくとも1つの材料であるプロトン伝導膜。

【請求項32】 前記固体酸は非水溶性である請求項31に記載の膜。

【請求項33】 バリアを横断してプロトンを伝導する方法であって、

固体酸材料から膜を形成することと、

前記固体酸材料を用いてプロトンを伝導することを含む方法。

【請求項34】 前記固体酸は、第1温度と第2温度との間で超プロトン転移が可能なタイプであり、

前記第1および第2温度間の温度で前記膜はプロトン伝導膜として動作する請求項33に記載の方法。

【請求項35】 前記固体酸材料は一般式が $M_aH_b(XO_c)_c$ である請求項33に記載の方法。

【請求項36】 前記MはCsである請求項35に記載の方法。

【請求項37】 前記Mは NH_4^+ である請求項35に記載の方法。

【請求項38】 前記Xはケイ素を含む請求項35に記載の方法。

【請求項39】 前記プロトンは燃料電池内で伝導される請求項33に記載の方法。

【請求項40】 前記プロトンは水素分離器内で伝導される請求項33に記載の方法。

【請求項41】 前記プロトンは電解セル内で伝導される請求項33に記載の方法。

【請求項42】 前記プロトンは蓄電池内で伝導される請求項33に記載の方法。

。

【請求項43】 プロトン伝導膜であって：

固体酸材料と、

前記固体酸材料と共に膜を形成し、前記固体酸材料のための構造用バインダとを備えたプロトン伝導膜。

【請求項44】 前記構造用バインダは高分子である請求項43に記載の膜。

【請求項45】 前記固体酸材料は、特定温度で超プロトン転移が可能なタイプ

である請求項44に記載の膜。

【請求項46】 前記固体酸材料は非水溶性固体酸材料である請求項43に記載の膜。

【請求項47】 前記高分子は融解処理可能な高分子である請求項44に記載の膜。

【請求項48】 前記高分子はインサイチュー(in-situ)重合された高分子である請求項44に記載の膜。

【請求項49】 前記構造用バインダはセラミックである請求項43に記載の膜。

【請求項50】 前記構造用バインダはガラスである請求項43に記載の膜。

【請求項51】 前記構造用バインダは電氣的に絶縁性である請求項43に記載の膜。

【請求項52】 前記構造用バインダは導電性である請求項43に記載の膜。

【請求項53】 前記導電材料は導電高分子である請求項52に記載の膜。

【請求項54】 前記導電材料は金属である請求項52に記載の膜。

【請求項55】 前記金属は高分子と混合される請求項54に記載の膜。

【請求項56】 前記導電体は、可変原子価イオンとの直接化学的置換によって形成された請求項52に記載の膜。

【請求項57】 前記構造用バインダはケイ素を含む請求項43に記載の膜。

【請求項58】 前記構造用バインダはポリエステルバインダである請求項43に記載の膜。

【請求項59】 前記構造用バインダは電気化学的に不反応性である請求項43に記載の膜。

【請求項60】 前記固体酸は、一般式が $M_a H_b (XO_c)_d$ であり、

前記M材料は、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Te、または NH_4^+ から成るグループからの材料であり、

前記X材料は、Si、P、S、As、Se、またはTeから成るグループからの材料である請求項43に記載の膜。

【請求項61】 前記MはCsである請求項60に記載の膜。

【請求項 6 2】 前記 X は Si である請求項 6 0 に記載の膜。

【請求項 6 3】 前記 M は NH_4^+ である請求項 6 0 に記載の膜。

【請求項 6 4】 前記固体酸材料は固体酸材料である請求項 6 0 に記載の膜。

【請求項 6 5】 前記固体酸材料は不水溶性である請求項 6 0 に記載の膜。

【請求項 6 6】 前記固体酸材料は可変原子価元素を含むよう処理されている請求項 5 2 に記載の膜。

【請求項 6 7】 燃料電池であって、

燃料のソースと、

超プロトン相における固体酸材料で形成されたプロトン伝導膜とを備えた燃料電池。

【請求項 6 8】 前記固体酸材料は不水溶性である請求項 6 7 に記載の燃料電池

。

【請求項 6 9】 前記固体酸材料は一般式が $\text{M}_a\text{H}_b(\text{XO}_t)_c$ であり、ここで、前記 M グループは、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Tl、または NH_4^+ から成るグループからの材料であり、

前記 X 材料は、Si、P、S、As、Se、または Te から成るグループからの材料である請求項 6 7 に記載の燃料電池。

【請求項 7 0】 電気化学装置の作動方法であって、

燃料をプロトン伝導膜へ供給することと、

前記プロトン伝導膜で前記膜を加湿することなく電気化学反応を実施することを含む方法。

【請求項 7 1】 前記実施することは、100℃以上の温度で動作することを含む請求項 7 0 に記載の方法。

【請求項 7 2】 前記プロトン伝導膜は固体酸材料を含む請求項 7 0 に記載の方法。

【請求項 7 3】 前記プロトン伝導膜は超プロトン相における固体酸材料を含む請求項 7 0 に記載の方法。

【請求項 7 4】 前記プロトン伝導膜はバインダを含む請求項 7 2 に記載の方法

。

【請求項75】 前記固体酸材料は一般式が $M_a H_b (XO_t)_c$ であり、

前記Mグループは、Li、Be、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Tl、または NH_4^+ から成るグループからの材料であり、

前記X材料は、Si、P、S、As、Se、またはTeから成るグループからの材料である請求項74に記載の方法。

【請求項76】 固体酸材料から形成されたプロトンと電子の伝導膜。

【請求項77】 前記固体酸材料は特定温度で超プロトン転移が可能なタイプである請求項76に記載の膜。

【請求項78】 前記固体酸材料は一般式が $M_a H_b (XO_t)_c$ である請求項76に記載の膜。

【請求項79】 前記固体酸材料は固体酸材料である請求項76に記載の膜。

【請求項80】 前記Xはケイ素を含む請求項78に記載の膜。

【請求項81】 更に、前記固体酸材料のためのバインダを含む請求項76に記載の膜。

【請求項82】 前記バインダは導電材料を含む請求項76に記載の膜。

【請求項83】 前記導電材料は導電性高分子を含む請求項82に記載の膜。

【請求項84】 前記導電材料は金属材料を含む請求項82に記載の膜。

【請求項85】 前記固体酸材料は自由原子価電子を有する請求項76に記載の膜。

【請求項86】 H_2 を他の材料から分離する方法であって、

固体酸材料を含む材料で形成されるプロトンと電子の伝導膜の表面で前記Hを H^+ と e^- に分解するよう H_2 を化学反応させることと、

固体酸材料で形成される前記膜を用いて、前記 H^+ と e^- が通過することを許容する一方で、COを含む他の材料が通過することを阻止することを含む方法。

【請求項87】 プロトン伝導膜であって、

Csベースの固体酸材料と、

前記固体酸材料と共に膜を形成する前記固体酸材料のための融解処理可能な高分子バインダとを備えたプロトン伝導膜。

【請求項88】 前記Csベースの固体酸は、 $Cs_3(HSO_4)_2(H_{1.5}(SO_{0.5}PO_4)_{0.5})$

.5) O_4)、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ または $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{CsHSO}_4$ 、 CsHSeO_4 または $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の1つである請求項87に記載の膜。

【請求項89】 前記融解処理可能な高分子はポリフッ化ビニリデンである請求項87に記載の膜。

【請求項90】 前記膜はホットプレスすることによって形成されている請求項87に記載の膜。

【請求項91】 プロトン伝導膜であって、
 NH_4 ベースの固体酸材料と、
 前記固体酸材料と共に膜を形成する前記固体酸材料のための構造用バインダとを備えたプロトン伝導膜。

【請求項92】 前記構造用バインダは融解処理可能な高分子である請求項91に記載の膜。

【請求項93】 前記固体酸は、 CsH_2PO_4 、 $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_{1.5}(\text{SO}_{0.5}\text{PO}_{0.5})\text{O}_4)$ 、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 TlHSO_4 、 CsHSeO_4 、 $\text{Cs}_2(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ 、 $\text{TlH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 、 CsH_2AsO_4 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$ 、 TeO_4 、または CaNaHSiO_4 の1つである請求項91に記載の膜。

【請求項94】 プロトン伝導膜に使用される一般式が $\text{M}_A\text{H}_B\text{SiO}_4$ の固体酸ケイ酸塩を備えたプロトン伝導膜。

【請求項95】 更に、前記固体酸のための構造用バインダを備えた請求項94に記載の膜。

【請求項96】 前記固体酸は CaNaHSiO_4 、 Cs_3HSiO_4 または $(\text{NH}_4)_3\text{HSiO}_4$ の1つである請求項94に記載の膜。

【請求項97】 プロトン伝導膜であって、
 Cs または NH_4 ベースの固体酸と、

前記固体酸のための構造用バインダを形成するセラミックまたはガラスのバインダを備えたプロトン伝導膜。

【請求項 98】 前記バインダは多孔性である請求項 97 に記載の膜。

【請求項 99】 電気化学装置を使用する方法であって、
固体酸材料をプロトン伝導膜に形成することと、
前記固体酸膜を用いてプロトンを伝導することを含む方法。

【請求項 100】 更に、前記使用することの前に前記固体の固体酸材料を超プロトン転移を経過する温度へ加熱することを含む請求項 99 に記載の方法。

【請求項 101】 前記固体の固体酸化合物は硫酸塩または硫酸リン酸塩タイプの固体酸である請求項 99 に記載の方法。

【請求項 102】 前記固体の固体酸化合物はセレン酸塩またはセレン酸リン酸塩の固体酸である請求項 99 に記載の方法。

【請求項 103】 前記固体の固体酸はケイ酸塩である請求項 99 に記載の方法。

【請求項 104】 前記形成することは、バインダを前記材料へ加えることを含む請求項 99 に記載の方法。

【請求項 105】 前記バインダは高分子である請求項 104 に記載の方法。

【請求項 106】 前記バインダはセラミック／酸化物ガラスである請求項 104 に記載の方法。

【請求項 107】 前記バインダは導電性金属または半導体である請求項 104 に記載の方法。

【請求項 108】 電気化学装置を動作する方法であって、
一般式が $M_a H_b (XO_c)_c$ の固体酸材料を使用する膜を形成することと、
前記固体の固体酸材料を用いて前記電気化学装置においてプロトンを伝導することを含む方法。

【請求項 109】 前記固体酸は固体の固体酸材料である請求項 31 に記載の膜。

【請求項 110】 超プロトン相における固体酸材料で形成されるプロトン伝導膜。

【請求項 111】 電気化学装置を動作する方法であって、
燃料を一酸化炭素材料を含むプロトン伝導膜へ供給することと、
前記一酸化炭素材料を除去することなく、前記プロトン伝導膜で電気化学反応を実施することを含む方法。

【請求項 112】 膜・電極組立体を形成する方法であって、
高分子および一般式が $M_a H_b (X O_t)_c$ の固体酸を含む複合物フィルムを形成すること、
前記複合物フィルムを基材上へ形成すること、
前記基材上に電極を形成すること、
組立体を形成するよう前記材料をホットプレスすることを含む方法。

【請求項 113】 固体酸対高分子の体積比は 50/50 である請求項 112 に記載の方法。

【請求項 114】 前記基材はグラファイト紙である請求項 112 に記載の方法。

【請求項 115】 前記プロトンは、スーパーコンデンサ内で伝導される請求項 33 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/01783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : Please See Extra Sheet.

US CL : Please See Extra Sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 252/184, 500: 429/33, 321: 204/421: 423/303, 326, 508, 512.1, 592, 641

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

USPT, Derwent, EPAB, JPAB, STN Registry, HCAFLUS

search terms: Cs, Si, P, S, As, Se, Te, binder, matrix, ceramic, glass, conductive polymer, proton, electron, mixed, conduct*

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	HAILE, S.M., et al., "X-ray Diffraction Study of Cs ₅ (HSO ₄) ₃ (H ₂ PO ₄) ₂ , a New Solid Acid with a Unique Hydrogen-Bond Network", Journal of Solid State Chemistry 140 (2), 1998, pages 251-265, see esp. pages 251 and 252.	1-5, 7-12, 14, 15, 17, 29-32, 67-69, 108-110 43-62, 65-67, 76- 79, 81-85, 87-93, 97, 98

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier documents published on or after the international filing date

"L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A"

documents member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 JULY 2000

Date of mailing of the international search report

17 AUG 2000

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

JONATHAN CREPEAU

Telephone No. (703) 308-0651

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/01783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	OHI, K., et al., "Ferroelectric Phase Transition in Rb2SO4-(NH4)2SO4 and Cs2SO4-(NH4)2SO4 Mixed Crystals", Journal of the Physical Society of Japan 44 (2), February 1978, pages 529-536, see esp. page 529.	1-5, 7, 9, 29-32, 67-69, 108-110 ----- 43-62, 65-67, 76-79, 81-85, 87, 89-93, 97, 98
Y	US 5,573,648 A (SHEN et al) 12 November 1996, see column 11, lines 28-47.	76-82, 84, 85
Y	US 5,591,545 A (MIYASHITA et al) 07 January 1997, see column 7, lines 9-20.	43-49, 51, 52, 58, 60-66, 87-93, 97, 98
Y	US 5,576,115 A (CAPUANO et al) 19 November 1996, see column 2, lines 13-24.	43, 46, 50, 61-66, 97, 98
Y	US 5,436,094 A (HORIMOTO et al) 25 July 1995, see column 4, lines 34-53.	43-49, 52, 59-66
Y	US 5,766,799 A (HONG) 16 June 1998, see column 10, lines 23-50.	43-49, 52-57, 60-67, 76-85, 87, 88, 90-93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/01783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	VOLKOV, V. L., et al., "Cesium Ammonium Dihydrogen Arsenate Hydrates", Inorganic Materials (Translation of Neorganicheskie Materialy) 33 (4), April 1997, pages 496-499, see esp. page 496.	1-5, 7, 9, 26, 29-32, 67-69, 108-110 ----- 43-62, 65-67, 76-79, 81-85, 87, 89-93, 97, 98
X -- Y	POLITOVA, T.I., et al., "Ethylene Hydrogenation in Electrochemical Cell with Solid Proton-Conducting Electrolyte", Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 41 (2), 1990, pages 321-326, see esp. pages 321 and 322.	1-5, 7, 9, 29-32, 67-69, 108-110 ----- 43-62, 65-67, 76-79, 81-85, 87, 89, 90, 97, 98
X, P -- Y, P	HAILE, S. M., "Hydrogen-Bonding and Phase Transitions In Proton-Conducting Solid Acids", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 547 (1999), pages 315-326, see esp. page 315.	1-5, 7, 9-11, 13, 14, 17, 26, 29-32, 67-69, 108-110 ----- 43-62, 65-67, 76-79, 81-85, 87-93, 97, 98
X -- Y	MHIRI, T., "Hydrogen Bonding in Cs1-xMxHSO4 Protonic Conductors", Solid State Ionics 61 (1-3) 1993, pages 187-191, see esp. page 187.	1-5, 7, 9, 23, 29-32, 67-69, 108-110 ----- 43-62, 65-67, 76-79, 81-85, 87, 89-93, 97, 98
X -- Y	HAILE, S. M., et al., "Superprotonic Conductivity in Cs3(HSO4)2(H2PO4)", Solid State Ionics 77 (1995), pages 128-134, see esp. page 128.	1-5, 7, 9-11, 15, 17, 29-32, 67-69, 108-110 ----- 43-62, 65-67, 76-79, 81-85, 87-93, 97, 98
X -- Y	GARGOURI, M., et al., "Phase Transitions and Electrical Properties of CsH(SO4)0.76(SeO4)0.24 Mixed Crystals", Solid State Ionics 100, 1997, pages 225-232, see esp. page 225.	1-5, 7, 9, 17, 23, 29-32, 67-69, 108-110 ----- 43-62, 65-67, 76-79, 81-85, 87-93, 97, 98

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/01783

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims: it is covered by claims Nos.:
1-7, 9-15, 17, 18, 23, 24, 26, 29-32, 43-63, 65-69, 76-85, 87-98, 108-110 (specie i, Cs)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/01783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (7):

C01D 5/00, 17/00; C01B 13/00, 17/00, 19/00, 25/00, 33/00; H01M 6/18, 8/10; H01B 1/00; G01N 27/406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

252/184, 500; 429/33, 321; 204/421; 423/305, 326, 508, 512.1, 592, 641

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING
This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-32, 43-67 (first occurrence), 67-69, 76-85, 87-98, and 108-110, drawn to a first product of solid acid material.

Group II, claim(s) 33-42, drawn to a first method of use.

Group III, claim(s) 70-75 and 99-107, drawn to a second method of use.

Group IV, claim(s) 86, drawn to a third method of use.

Group V, claim(s) 111, drawn to a fourth method of use.

Group VI, claim(s) 112-115, drawn to a first method of making.

The following species have been identified where M is equal to

- a) Li (claim 23)
- b) Be
- c) Na (claim 24, 96)
- d) Mg
- e) K
- f) Ca (claim 28, 96)
- g) Rb (claim 21, 22, 93)
- h) Sr
- i) Cs (claim 5, 7, 11-15, 17, 18, 23, 24, 26, 36, 62, 87-90, 93, 96, 97, 98)
- j) Ba
- k) Tl (claim 16, 25, 93)
- l) NH₄ (claim 8, 19, 20, 27, 37, 64, 91-93, 96, 97, 98)

Claims 1-4, 6, 9, 10, 29-35, 39-60, 61, 65-68, 69-86, 94, 95, and 99-115 are generic.

The inventions listed as Groups I-VIII do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Regarding Groups II-IV, each is drawn to a method or use or a method of making which do not share a special technical feature which defines a contribution over the prior art (37 C.F.R. 1.475 (a)-(d)).

The separate species outlined above do not share a common core structure, nor is each alternative a recognized equivalent of the other species.

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード* (参考)
H01M 8/02 8/10		H01M 8/02 8/10	P
(31)優先権主張番号	60/146, 943		
(32)優先日	平成11年8月2日(1999. 8. 2)		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(31)優先権主張番号	60/151, 811		
(32)優先日	平成11年8月30日(1999. 8. 30)		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(31)優先権主張番号	09/439, 377		
(32)優先日	平成11年11月15日(1999. 11. 15)		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72)発明者	ボイゼン デーン アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91125 パサデナ メールコード 178-38 イースト カリフォルニア ブールバード 1200 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー		
(72)発明者	ナラヤナン セクハリプラム アール アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91125 パサデナ メールコード 277-207 イースト カリフォルニア ブールバード 1200 ジェット プロパルションラボラトリー		
(72)発明者	チショルム カルム アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91125 パサデナ メールコード 198-78 イースト カリフォルニア ブールバード 1200 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー		

F ターム(参考) 5G301 CA30 CD10 CE01 DA17 DA33
DA34 DA42 DA47 DA53 DE01
DE10
5H026 AA02 BB01 BB02 BB08 CX04
EE11 EE18 EE19 HH02 HH08